

**Ionic cross-linking process for ethylene copolymers.**

Patent Number: EP0193110  
Publication date: 1986-09-03  
Inventor(s): ZIEGLER WALTER DR.; WEISS FRANK DR.; BRANDSTETTER FRANZ.;  
SCHLEMMER LOTHAR  
Applicant(s): BASF AG (DE)  
Requested Patent: ☐ EP0193110, B1  
Application  
Number: EP19860102198 19860220  
Priority Number(s): DE19853506682 19850226  
IPC Classification: C08J3/24; C08L23/08; C08K5/09  
EC Classification: C08L23/08, C08J3/205D2, C08K5/098  
Equivalents: ☐ DE3506682

**Abstract**

A process for the preparation of ionically crosslinked ethylene copolymers by mixing ethylene copolymers which contain copolymerised alpha , beta -ethylenically unsaturated carboxylic acids or comonomers which release alpha , beta -ethylenically unsaturated carboxyl groups, with a water- soluble metal salt, in which an aqueous solution of the metal salt is mixed in a twin-screw extruder with the melt of the ethylene copolymer at temperatures in the range from 140 to 200 DEG C, and the temperature of the mixture is subsequently adjusted to a maximum of 230 DEG C.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 193 110**  
**A2**

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(12)

(21) Anmeldenummer: 86102198.8

(22) Anmeldetag: 20.02.86

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>: **C 08 J 3/24**  
**C 08 L 23/08, C 08 K 5/09**

(30) Priorität: 26.02.85 DE 3506682

(32) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
03.09.86 Patentblatt 86/36

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE DE FR GB NL

(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft  
Carl-Bosch-Strasse 38  
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: Ziegler, Walter, Dr.  
Starenweg 15  
D-6803 Edingen-Neckarhausen(DE)

(72) Erfinder: Brandstetter, Franz  
Ritterbueschel 45  
D-6730 Neustadt(DE)

(72) Erfinder: Weiss, Frank, Dr.  
Rossdorfer Strasse 77  
D-6100 Darmstadt(DE)

(72) Erfinder: Schlemmer, Lothar  
Duisbergstrasse 1a  
D-6701 Maxdorf(DE)

(54) Verfahren zur ionischen Vernetzung eines Ethylencopolymerisats.

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von ionisch vernetzten Ethylencopolymerisaten durch Mischen von Ethylencopolymerisaten, die  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren oder  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigte Carboxylgruppen liefernde Comonomere einpolymerisiert enthalten, mit einem wasserlöslichen Metallsalz, wobei in einem Zweiwellextruder eine wäßrige Lösung des Metallsalzes mit der Schmelze des Ethylencopolymerisats bei Temperaturen im Bereich von 140 bis 200°C gemischt und anschließend die Temperatur der Mischung auf maximal 230°C gebracht wird.

EP 0 193 110 A2

Croydon Printing Company Ltd.

# Verfahren zur ionischen Vernetzung eines Ethylencopolymerisats

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von ionisch vernetzten Ethylencopolymerisaten durch Mischen von Ethylencopolymerisaten, die 0,1 bis 20 Mol.%  $\alpha, \beta$ -ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren oder  $\alpha, \beta$ -ethylenisch ungesättigte Carboxylgruppen liefernde Comonomere einpolymerisiert enthalten, mit einem wasserlöslichen Metallsalz bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes des Ethylencopolymerisats.

- 10 Bei derartigen Verfahren werden thermoplastische Ethylencopolymerisate mit carboxylgruppenhaltigen Monomeren, von denen ein Teil als freie Carboxylgruppen vorliegt, der Rest mit Metallkationen gebunden ist, erhalten, so daß eine gewisse Quervernetzung erreicht wird.
- 15 Verfahren zum Modifizieren von Carboxylgruppen-enthaltenden Ethylencopolymeren sind beispielsweise in den US-Patenten 32 64 272 und 39 69 434 und im britischen Patent 1 475 336 beschrieben. Die Herstellung erfolgt hierbei einmal auf Kautschukmahlwerken, Zweiwalzenmahlwerken und Plastifizierungsextrudern mit einem Längen/Durchmesser Verhältnis von 21
- 20 oder auf einem Einwellenextruder wie er beispielsweise im US-Patent 3006029 beschrieben ist.

Die bekannten Verfahren weisen jedoch den Nachteil auf, daß die Homogenität der erhaltenen ionisch vernetzten Ethylencopolymerisate zu wünschen übrig läßt.

Aufgabe der Erfindung war es also, ein Verfahren zur ionischen Vernetzung von Ethylencopolymerisaten aufzufinden, das zu Produkten mit verbesserter Homogenität führt.

- 30 Diese Aufgabe wird durch das eingangs beschriebene Verfahren gelöst, wobei in einem Zweiwellenextruder in einer Mischzone eine bevorzugt mindestens 10-gew.%ige wäßrige Lösung des Metallsalzes mit der Schmelze des Ethylencopolymerisats bei Temperaturen im Bereich von 140 bis 200°C, bevorzugt 160 bis 180°C, gemischt und anschließend in mindestens einer
- 35 nachfolgenden Zone des Extruders die Temperatur der Mischung auf maximal 230°C, bevorzugt 200 bis 225°C, gebracht wird.

Als Ethylencopolymerisate kommen Copolymerisate des Ethylens, die 0,1 - 20 Mol.% vorzugsweise 0,5 - 10 Mol.%, bezogen auf das Copolymerisat,  $\alpha, \beta$ -ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren oder  $\alpha, \beta$ -ethylenisch ungesättigte Carboxylgruppen liefernde Comonomere einpolymerisiert enthalten, in Frage. Unter  $\alpha, \beta$ -ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren werden dabei die Fre/P

0193110

- üblichen mit Ethylen copolymerisierbaren Carbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Itakonsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure verstanden.  $\alpha, \beta$ -Ethylenisch ungesättigte, Carboxylgruppen liefernde Comonomere sind beispielsweise Methylhydrogenmaleinat, Maleinsäureanhydrid, tert.-Butylacrylat etc., d.h. Comonomere, die während oder nach der Polymerisation durch Hydrolyse und/oder Pyrolyse in Carboxylgruppen enthaltende Comonomere umgesetzt werden. Die Ethylencopolymerisate können neben den  $\alpha, \beta$ -ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren bzw. Carboxylgruppen liefernden Comonomeren noch andere mit Ethylen copolymerisierbare Comonomere einpolymerisiert enthalten (vgl. EP-A1-106999). Hierbei kommen insbesondere in Frage Ester der (Meth)acrylsäure, Mono- und Diester der Maleinsäure und Fumarsäure, Amide monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, insbesondere (Meth)acrylsäureamid sowie N-mono- und N,N-Dialkylamide der (Meth)acrylsäure. Die Ethylencopolymerisate sind an sich bekannt und beispielsweise in den Literaturstellen GB-A-2 091 745, US-A-3 520 861, US-A-3 264 272, GB-A-1 011 981, US-A-3 404 134 oder US-A-3 969 434 beschrieben.

- Die Schmelzindices der Ethylencopolymerisate liegen im allgemeinen im Bereich von 0,1 - 500 g/10' gemessen bei 190°C und 2,16 kp (nach DIN 53 735). Bevorzugt sind Produkte mit einem Schmelzindex von 5 - 80 g/10'. Die Schmelzpunkte der Ethylencopolymerisate liegen im Bereich von 70 bis 115°C.
- Unter wasserlöslichen Metallsalzen werden Verbindungen verstanden, wie sie beispielsweise in der US-A-3 264 272 definiert sind. Bevorzugt sind hierbei Verbindungen mit Metallionen wie Natrium und Zink. Besonders bevorzugt ist Zinkacetat, Natriumacetat oder Zinkformiat.
- Im allgemeinen werden mindestens 10 Gew.% der Säuregruppierungen im Ethylencopolymerisat neutralisiert. Die Bestimmung des Neutralisationsgrades kann hierbei durch IR-Analysen, durch Titration bzw. durch Metallanalyse erfolgen.
- Die ionische Vernetzung des Ethylencopolymerisates mit den Metallionen erfolgt beispielsweise in einem kämmenden Doppelschnecken-Mischextruder mit zwei- oder mehrgängigem Schneckenprofil. Der Verfahrensteil dieses Extruders besteht aus folgenden, in Produktflußrichtung hintereinander angeordneten Zonen: Einzugszone - Aufschmelzzone - Misch- und Homogenisierungszonen - Entgasungszone und Austragszone.

Das Ethylencopolymerisat wird in die erste Zone eingespeist und von dort in die zweite Zone (Aufschmelzzone) weitergefördert. Die Schnecken der

0193110

ersten Zone sind daher förderwirksam ausgebildet. Diese Zone weist eine Länge vom 2- bis 5-fachen des Schneckendurchmessers auf. Die erste Zone ist nicht beheizt, gegebenenfalls sogar gekühlt.

- 05 In der zweiten Zone, deren Länge im allgemeinen das 4- bis 8-fache des Schneckendurchmessers beträgt, wird das Copolymerisat durch Wärmezufuhr von außen und durch in das Produkt eingeleitete Knetarbeit mittels entsprechend angeordneter Knetscheiben aufgeschmolzen.
- 10 In der dritten Zone wird die bevorzugt mindestens 10-gew.%ige wäßrige Lösung des Metallsalzes zudosiert und homogen in die Schmelze des Ethylen-copolymerisates eingemischt. Die Einspritzstelle der Lösung soll im ersten Drittel der ca. 6 bis 15 x D (D = Durchmesser der Schnecke) langen dritten Zone liegen. Die Schnecken in dieser Zone sind so ausgebildet,
- 15 daß man einen raschen, optimalen Misch- und Homogenisierungseffekt erhält. Beispielsweise können die zum Mischen und Homogenisieren bekannten Knetscheiben-Schneckenelemente eingesetzt werden, wodurch eine intensive Quervermischung und gute Dispergierwirkung durch Erzeugung von Scherfeldern unterschiedlicher Stärke bewirkt wird. Zur Erzielung eines guten
- 20 Misch- und Dispergiereffektes sollen die Misch- und Knetelemente gut gefüllt sein, was man z.B. durch nachgeschaltete Schneckenelemente mit Rückfördergewinde erreichen kann. In der erhaltenen Polymerschmelze liegen keine unterschiedlichen Salzkonzentrationen vor, sie ist homogen.
- 25 Der dritten Zone folgt eine Entgasungszone nach, in der die flüchtigen Bestandteile aus dem ionisch vernetzten Copolymerisat entfernt werden. Die Länge der Entgasungszone beträgt im allgemeinen das 3- bis 10-fache des Schneckendurchmessers. Die Entgasung der Schmelze erfolgt vorzugsweise durch Anlegung eines geeigneten und evtl. gestuften Unterdrucks an
- 30 einen oder mehreren hintereinander angeordneten Entgasungsstutzen. Die Entgasungsöffnungen müssen so gestaltet sein, daß das Produkt nicht aus der Öffnung herausgedrückt und nicht unkontrolliert wieder eingezogen wird. Dies ist wichtig zur Verhinderung von Stippenbildung. Beim Entfernen der flüchtigen Bestandteile in einer oder mehreren Vakuumzonen
- 35 sind diese Zonen durch von den Schnecken aufgebaute Schmelzedichtungen voneinander abgetrennt. Im Entgasungsbereich sind die Schneckengänge nur teilgefüllt, so daß sich eine große Schmelzenoberfläche ausbildet.
- Die fünfte Zone (Austragszone) dient dem Massedruckaufbau zur Überwindung
- 40 des vom Düsenkopf ausgeübten Widerstandes. Diese etwa 3 bis 6 x D lange Zone ist mit Schneckenelementen kleiner Gangsteigerung bestückt.

Die Schneckengehäuse und Schneckenelemente des Extruder-Verfahrensteils sind aus korrosionsfesten Werkstoffen gefertigt. Geeignet sind z.B. legierte halbaustenitische und austenitische Chrom- bzw. Chrom/Nickel/(Molybdän)-Stähle entspr. den Werkstoff-Nrn. 1.4122, 1.4460, 1.4540, 1.4542 nach DIN 17007. Besonders geeignet ist der Werkstoff "Hastelloy C", einen Nickel/Molybdän/Chrom-Stahl der Werkstoff-NR. 24819. Extruder der oben beschriebenen Art sind aus der Monographie von H. Herrmann, "Schneckenmaschinen in der Verfahrenstechnik", Springer-Verlag, 1972, bekannt.

- 10 Zur Erhöhung des Verschleißschutzes sind die Schneckenkämme mit einer Stellite-Auflage versehen.

Entscheidend für das erfindungsgemäße Verfahren ist nun, daß die Zugabe der Lösung des Metallsalzes zur Schmelze des Ethylencopolymerisates bei einem Temperaturbereich von 140 - 200°C in der Mischzone der Zweiwellenmaschine erfolgt und daß in der Entgasungszone und in der Austragszone die Temperatur maximal 230°C, bevorzugt 200 - 225°C beträgt.

- 20 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen ionisch vernetzten Ethylencopolymerisate besitzen eine ausgezeichnete Homogenität.

#### Beispiel 1

25 In die Einzugszone eines Zweisneckenkneters des oben beschriebenen Typs mit einem Durchmesser von 5,7 cm und einem Längen/Durchmesser-Verhältnis von 33 werden 50 kg/h eines Ethylen-Acrylsäure(E/AS)-Copolymerisates (8 Gew.% AS, MFI-Wert 15 g/10') zudosiert. Die Länge der Einzugszone beträgt das dreifache des Schneckendurchmessers (3 D).

- 30 Das Copolymerisat wird in der Aufschmelzzone mit einer Länge von 6 D bei 140°C aufgeschmolzen und in die Misch- und Homogenisierungszone mit einer Länge von 9 D überführt. Durch eine durch die Zylinderwand hindurchführende Bohrung werden 7,0 Liter/h einer 20-gew.%igen wäßrigen Zinkacetatlösung in die Schmelze eingespritzt. Das Copolymerisat und die Zinkacetatlösung werden bei 180°C gemischt und zur Reaktion gebracht. Die dabei freiwerdende Essigsäure und das mit der Zinkacetatlösung eingebrachte Wasser werden in der nachfolgenden Entgasungszone mit einer Länge von 9 D bei 220°C an 2 hintereinander angeordneten Entgasungsstutzen bei Unterdruck abgezogen. Am 1. Entgasungsstutzen wird ein Druck von ca. 200 mbar, 40 am 2. Entgasungsstutzen von ca. 20 mbar eingehalten.

Über die am Ende der Austragszone (Länge: 6 D; Temperatur: 220°C) angebrachte Düsenplatte wird das ionisch vernetzte Copolymerisat in Form von

0193110

Strängen extrudiert, die in Wasser gekühlt und in der üblichen Art granuliert werden. In dem erhaltenen Endprodukt sind 31,1 % der Carboxylgruppen mit Zinkionen neutralisiert, der MFI-Wert beträgt 1,9 g/10'.

05 Beispiel 2

Es wird wie bei Beispiel 1 verfahren. Als Ausgangsmaterial wird ein Ethylen-Acrylsäure-n-Butylacrylat-Terpolymerisat (8,5 Gew.% AS, 10 Gew.% nBA, MFI 14,5 g/10') verwendet. Die Menge an Neutralisationsmittel beträgt 6,85 Liter/h einer 20-gew.%igen wäßrigen Zinkacetatlösung. Das ionisch vernetzte Endprodukt weist einen Neutralisationsgrad von 28,5 % und einen MFI-Wert von 1,5 g/10' auf.

Beispiel 3

15

Es wird wie bei Beispiel 1 verfahren. Als Ausgangsmaterial wird das Ethylen-Acrylsäure-Copolymerisat von Beispiel 1 verwendet. Für die Neutralisationsreaktion werden 4,8 Liter/h einer 20-gew.%igen wäßrigen Natriumacetatlösung eingesetzt. Das ionisch vernetzte Endprodukt weist einen Neutralisationsgrad von 23,3 % und einen MFI-Wert von 3,6 g/10' auf.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von ionisch vernetzten Ethylencopolymerisaten durch Mischen von Ethylencopolymerisaten, die 0,1 bis 20 Mol.%  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren oder  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigte Carboxylgruppen liefernde Comonomere einpolymerisiert enthalten, mit einem wasserlöslichen Metallsalz bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes des Ethylencopolymerisats, dadurch gekennzeichnet, daß in einem Zweiwellenextruder in einer Mischzone eine wäßrige Lösung des Metallsalzes mit der Schmelze des Ethylencopolymerisates bei Temperaturen im Bereich von 140 bis 200°C homogen gemischt und anschließend in mindestens einer nachfolgenden Zone des Extruders die Temperatur der Mischung auf maximal 230°C gebracht wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des Metallsalzes in der wäßrigen Lösung mindestens 10 Gew.% beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur in der Mischzone zwischen 160 und 180°C beträgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Mischung auf 200 bis 225°C gebracht wird. *THC*

5

0

5

10